



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :
Etsuko NAKAMURA et al. :
Serial No. 10/721,164 : **Attn: APPLICATION BRANCH**
Filed November 26, 2003 : Attorney Docket No. 2003_1698A

LOWER LAYER MATERIAL FOR
WIRING, EMBEDDED MATERIAL,
AND WIRING FORMATION METHOD

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

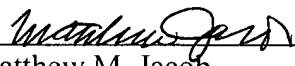
Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-343867, filed November 27, 2002, Japanese Patent Application No. 2002-343868, filed November 27, 2002, Japanese Patent Application No. 2002-343869, filed November 27, 2002 and Japanese Patent Application No. 2002-343870, filed November 27, 2002 as acknowledged in the Declaration of this application.

Certified copies of said Japanese Patent Applications are submitted herewith.

Respectfully submitted,

Etsuko NAKAMURA et al.

By 
Matthew M. Jacob
Registration No. 25,154
Attorney for Applicants

MJ/da
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
May 5, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 2 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 4 3 8 6 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 4 3 8 6 7]

出 願 人 東京応化工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 PTOA-14377

【提出日】 平成14年11月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/027
G03F 7/004
G03F 7/038 601
G03F 7/039 601
C07C303/00
C07C309/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 中村 悦子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 脇屋 和正

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100089118

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 宏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036711

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リソグラフィー用下層膜形成材料およびこれを用いた配線形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体基板上に配線形成パターンニング用のホトレジストを形成する前に前記基板上に設ける下層膜を形成するための材料であって、

所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と溶媒とを含有していることを特徴とするリソグラフィー用下層膜形成材料。

【請求項 2】 前記樹脂成分が、少なくとも下記一般式 (1)

【化 1】



(式中、n は 1 以上の整数を表し、X は炭素原子数 1 ～ 10 の直鎖もしくは分岐状のアルキル鎖、芳香性もしくは脂環性の環状アルキル鎖、アルキルエステル鎖であり、Y は所定のエネルギーの印加を受けてスルホン酸残基を生じる置換基である。)

で表される繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 1 に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料。

【請求項 3】 前記スルホン酸残基を生じさせるために印加される所定のエネルギーが 80℃ 以上の熱であることを特徴とする請求項 1 に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料。

【請求項 4】 前記一般式 (1) の置換基 Y が $-\text{SO}_3\text{R}_1$ もしくは $-\text{SO}_3^-\text{R}_2^+$ (式中、 R_1 および R_2 は 1 価の有機基) であることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料。

【請求項 5】 前記有機基 R_1 が、炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基、あるいはヒドロキシアルキル基のなかから選ばれる 1 種であることを特徴とする請求

項 4 に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料。

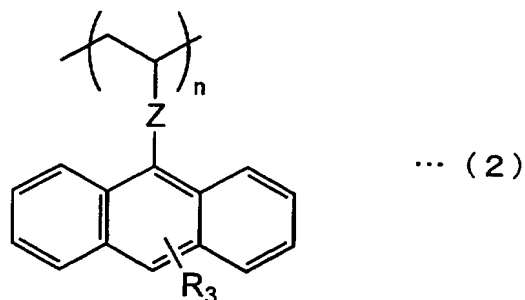
【請求項 6】 前記有機基 R_2 が、アルカノールアミン、およびアルキルアミンの中から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 4 に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料。

【請求項 7】 前記所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分が、前記請求項 3～6 のいずれかに一つに記載の樹脂成分とアクリル酸またはメタアクリル酸あるいはそれらの誘導体との共重合体あるいは混合樹脂であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリソグラフィー用下層膜形成材料。

【請求項 8】 前記所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分が、

前記請求項 3～6 のいずれか一つに記載の樹脂成分とアクリル酸またはメタアクリル酸あるいはそれらの誘導体との共重合体あるいは混合樹脂に対して、下記一般式 (2)

【化 2】



(式中、 n は 1 以上の整数を表し、 R_3 は水素原子、フッ素原子、水酸基、カルボキシ基、炭素原子数 1～5 のヒドロキシアルキル基、炭素原子数 1～5 のアルコキシアルキル基の中から選ばれる少なくとも 1 種であり、 Z は炭素原子数 1～10 の直鎖もしくは分岐状のアルキル鎖、芳香性もしくは脂環性の環状アルキル鎖、アルキルエステル鎖である。)

で表される繰り返し単位を共重合させた共重合体もしくは前記一般式 (2) で表される繰り返し単位を有する樹脂化合物を混合させた混合樹脂からなる樹脂成分であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリソグラフィー用下層膜形成

材料。

【請求項 9】 さらに架橋剤を含有していることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか一つに記載のリソグラフィー用下層膜形成材料。

【請求項 10】 基板上に、前記請求項 1 から 9 のいずれか一つに記載のリソグラフィー用下層膜形成材料を用いて、下層膜を形成する下層膜形成工程と、

前記下層膜上にホトレジスト層を形成し、このホトレジスト層に露光および現像処理を施して、所定のホトレジストパターンを形成するホトレジストパターン形成工程と、

前記ホトレジストパターンに覆われていない前記下層膜の露出部分をドライエッチングにより除去する下層膜パターン化工程と、

前記ホトレジストパターンとパターン化下層膜とをマスクとして、前記基板をエッチングして所定の配線パターンを形成する配線パターン形成工程と、

前記配線パターン形成後の基板上に残留する前記下層膜およびホトレジストパターンをホトレジスト剥離液により同時に除去する下層膜除去工程と、を含むことを特徴とする配線形成方法。

【請求項 11】 前記下層膜除去工程に用いられる前記ホトレジスト剥離液が少なくとも水溶性アミン、および第 4 級アンモニウム水酸化物の中から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 10 に記載の配線形成方法。

【請求項 12】 前記水溶性アミンが、アルカノールアミン、およびアルキルアミンから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 11 に記載の配線形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ホトレジスト層を基板上に形成する前に該基板上に形成しておくことによってホトレジストのパターニング時に露光光の基板面からの反射光がホトレジストに入射するのを防止してホトレジストパターンの解像性を向上させることができる下層膜の形成材料、および該リソグラフィー用下層膜形成材料を用い

た配線形成方法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、反射防止特性が優れるばかりでなく、使用後の除去が容易で、除去処理による基板への悪影響がなく、それによって、基板のリワーク処理を可能にするリソグラフィー用下層膜の形成材料およびこれを用いた配線形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

周知のように、半導体基板は、シリコンウェハーなどの基板上に誘電体層（絶縁体層）が少なくとも積層されてなるもので、この半導体基板の前記誘電体層中にパターニングされた導体層（配線層）が形成されることによって、半導体配線構造が構成される。

【0003】

前記配線層の形成には、大きく2通りの方法が用いられている。一つ目の方法では、前記誘電体層の上に導体層を均一に形成し、この導体層の上にホトレジストを形成し、このホトレジストにパターン光を照射（露光）し現像することによりレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとして、エッチング処理により前記導体層をパターニングして配線層を形成し、この上にさらに誘電体層を積層することによって、誘電体層中に配線層を構成する。

【0004】

二つ目の方法では、前記誘電体層の上にホトレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとして、エッチング処理により前記誘電体層中に配線溝（トレンチ）を形成し、この配線溝中に導体材料を埋め込み、その上に誘電体層を積層することによって、半導体配線構造が形成される。

【0005】

なお、配線構造を多層化する場合は、前記各方法における配線層の形成工程を繰り返して複数の配線層を積層することになるが、各配線層形成工程の間に、ビア配線形成工程が必要となる。このビア配線形成工程は、下部配線層と上部配線層との間の層間絶縁層となる誘電体層にビアホールを形成し、このビアホールに、導体材料を気相法により堆積、もしくは導体材料を埋め込んで、下部配線層と上部配線層とを電氣的に接続するビア配線を形成する工程である。

【0006】

前記二つの配線形成方法のいずれの方法による場合でも、ホトレジスト層を露光してパターンニングするときに露光光がレジスト層を透過し、その透過光が下層表面で反射され、反射光がホトレジスト層の露光すべきでない部分に入射してしまう現象が生じる。この反射光のホトレジスト層への入射によって、ホトレジストのパターン解像性が劣化されてしまう。そこで、従来から半導体基板上にホトレジスト層を形成する前に、露光光を吸収する特性を持つ材料を含有した樹脂組成物を基板上に塗布して下層膜を形成し、この下層膜の上にホトレジスト層を形成する方法が採用されている。この下層膜はその目的とする作用に注目して反射防止膜とも呼称されている。

【0007】

この反射防止膜の材料としては、従来、様々なものが提案されている。例えば、イミノスルホネート基を有する重合体と溶剤を含有する樹脂組成物が提案されている（特許文献1）。

【0008】

また、スルホン酸エステルを含む特定の置換基を有するヒドロキシスチレン単位を有するポリマーを含有してなる光吸収性ポリマーが開発され（特許文献2）、この光吸収性ポリマーと溶剤とを含有してなる反射防止膜形成材料が提案されている（特許文献3）。

【0009】

ところで、露光光の反射防止特性を有する下層膜には、主目的の反射防止特性以外に、ホトレジストパターンをマスクとして、その下部の導体層あるいは誘電体層のエッチング処理が終了した後に、何らかの手段により除去できる特性が必要となる。

【0010】

このような、反射防止膜としての役目を果たした後の下層膜の除去という観点から、前記従来の下層膜を検討してみると、まず、前記特許文献1に開示の反射防止膜材料は、樹脂成分として、イミノスルホネート基を有する重合体が用いられており、この樹脂成分は、ホトレジスト用の剥離液に不溶である。したがって

、この特許文献1に開示の技術では、上層のホトレジストパターンを剥離液にて除去した後、残った下層膜をO₂プラズマアッシングを施して除去している。

【0011】

また、前記特許文献2および3に開示の樹脂成分もまた、ホトレジスト用剥離液に対して不溶であり、やはり、ホトレジストパターンを剥離液にて除去した後に、残った下層膜をO₂プラズマアッシングにより除去している。

【0012】

【特許文献1】

特開平10-319601号公報

【特許文献2】

特表2000-512336号公報

【特許文献3】

特表2000-512402号公報

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

周知のように、半導体配線構造においては、配線層を覆って他の配線層との間を電氣的に隔離している誘電体層は、配線層の電氣的特性に影響を与えないために、できるだけ低誘電率であることが必要である。その誘電体の誘電率の低さの程度は、具体的には、誘電率 k が3.0以下のものが主流となりつつある。ところが、このような低誘電率の材料は、O₂プラズマアッシングに対する耐性が低く、O₂プラズマに曝されることによって、容易に表面が劣化したり、誘電率が増加したりする。

【0014】

このような低誘電体層を用いた半導体基板に前記従来の反射防止膜を形成して、配線層を形成した場合、反射防止膜を除去するために用いたO₂プラズマアッシングによって誘電体層が浸食されたり、その誘電率が増加してしまうという劣化が生じやすく、その結果、配線層の電氣的特性に悪影響が生じるという問題点が出てくる。

【0015】

また、半導体配線構造体の製造においては、前述のように、半導体上に配線層をエッチングにより形成したり、配線層埋め込み用の配線溝を形成するために、ホトレジストや下層膜のリソグラフィーによるパターンニングが行われる。このリソグラフィー工程の制御因子には、露光光を発生するステッパーにおける電流値、電圧値の制御や、レンズの焦点位置の調整、ホトマスクの精度や、取り付け位置精度、さらにはホトレジスト組成物の塗布特性や硬化特性など多くの因子が存在し、これらの制御因子が何らかの原因により変動して、パターンニングが不良となり、リソグラフィー工程をやり直さなければならない場合が発生する。そのような場合には、半導体基板を廃棄し、新たな半導体基板を使用することは、資源の無駄であり、環境への悪影響もある。したがって、かかる製造工程では、不十分なリソグラフィーが行われたホトレジスト層および下層膜を除去して半導体基板を回収する必要がある。このような半導体基板の再生、回収工程における下層膜の除去処理はリワーク処理と呼称されており、半導体配線構造体の製造における経済性を考える場合には、重要な処理工程である。このようなリワーク処理という観点から前記従来の反射防止膜を検討すると、従来の反射防止膜は、その除去に O_2 プラズマアッシングを用いなければならず、リワーク処理後の半導体基板の特性が劣化しやすいという問題点があり、適当ではない。

【0016】

本発明は、かかる従来の下層膜材料における問題点に鑑みてなされたもので、露光光吸収性が高く、ホトレジスト現像工程において通常用いられる 2.38 wt % TMAH 現像液に対する耐性に優れ、使用後の除去をホトレジスト剥離液に行うことができ、基板のリワーク処理も容易とする下層膜材料を提供することを、課題とするものである。本発明は、さらに、前記下層膜材料を用いた配線形成方法を提供することも課題とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記従来の問題点を解決するために、鋭意、実験検討を重ねたところ、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂を樹脂成分として含有させて下層膜

材料を構成すれば、良好な作用および効果が得られることを知るに至った。

【0018】

すなわち、前述のような下層膜材料を用いて形成した下層膜は露光後のホトレジスト層を現像するための2.38wt%のTMAH現像液に対する耐性が高く、さらに所定のエネルギーを印加することにより形成された下層膜の樹脂成分の末端基の一部はスルホン基化され、水溶性アミンや第4級アンモニウム水酸化物に相溶性を持つことになる。これら水溶性アミンや第4級アンモニウム水酸化物を含有する溶液は、ホトレジスト剥離液に用いることができるので、この下層膜は、ホトレジスト剥離処理によって、同時に剥離することができる。

【0019】

このように、本発明者らは、「所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂を樹脂成分として含有させた下層膜材料」から形成した下層膜は、ホトレジスト現像工程に通常用いられる2.38wt% TMAH現像液に耐性が高いので、レジスト現像時に劣化することもなく、さらに、ホトレジスト剥離液にて容易に除去できるので、工程を簡略化できるばかりでなく、除去処理によって基板の誘電体層を劣化することもないことを、知見するに至った。

【0020】

すなわち、本発明に係るリソグラフィー用下層膜形成材料は、半導体基板上に配線形成パターンニング用のホトレジストを形成する前に前記基板上に設ける下層膜を形成するための材料であって、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と溶媒とを含有していることを特徴とする。

【0021】

また、本発明に係る配線形成方法は、基板上に、前記リソグラフィー用下層膜形成材料を用いて、下層膜を形成する下層膜形成工程と、前記下層膜上にホトレジスト層を形成し、このホトレジスト層に露光および現像処理を施して、所定のホトレジストパターンを形成するホトレジストパターン形成工程と、前記ホトレジストパターンに覆われていない前記下層膜の露出部分をドライエッチングによ

り除去する下層膜パターン化工程と、前記ホトレジストパターンとパターン化下層膜とをマスクとして、前記基板をエッチングして所定の配線パターンを形成する配線パターン形成工程と、前記配線パターン形成後の基板上に残留する前記下層膜およびホトレジストパターンをホトレジスト剥離液により同時に除去する下層膜除去工程と、を含むことを特徴とする。

【 0 0 2 2 】

【発明の実施の形態】

本発明の下層膜形成材料は、前述のように、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と、溶媒とを含有していることを特徴とするものである。

【 0 0 2 3 】

かかる構成において、前記樹脂成分は、少なくとも下記一般式（１）

【化3】



(式中、nは1以上の整数を表し、Xは炭素原子数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル鎖、芳香性もしくは脂環性の環状アルキル鎖、アルキルエステル鎖であり、Yは所定のエネルギーの印加を受けてスルホン酸残基を生じる置換基である。)

で表される繰り返し単位を有することを特徴とする。

【 0 0 2 4 】

前記スルホン酸残基を生じさせるために印加される所定のエネルギーとしては、例えば、80℃以上の加熱処理等でスルホン酸残基を生じさせることができる。このような所定のエネルギーの印加は剥離処理における加熱とアルカリの協奏作用によりさらに促進される。

【 0 0 2 5 】

前記一般式（１）の置換基Ｙとしては、 $-SO_3R_1$ もしくは $-SO_3^-R_2^+$ （式

中、 R_1 および R_2 は1価の有機基)が好ましい。

【0026】

前記有機基 R_1 としては、炭素原子数1～10のアルキル基、あるいはヒドロキシアルキル基のなかから選ばれる1種が好ましい。

【0027】

また、前記有機基 R_2 としては、アルカノールアミン、およびアルキルアミンの中から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0028】

さらに、前記所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分として、前述のいずれかの樹脂成分と、アクリル酸またはメタアクリル酸あるいはそれらの誘導体との共重合体あるいは混合樹脂を用いてもよい。

【0029】

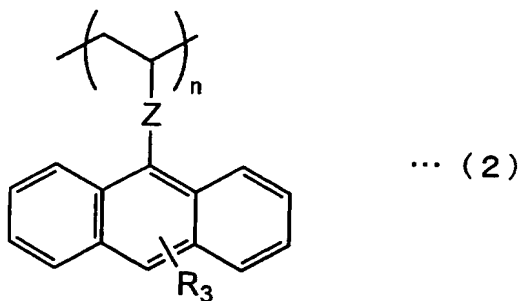
樹脂成分として、前記共重合体あるいは混合樹脂を用いる場合、その重合比あるいは混合比は、2.38wt% TMAH現像液に対する耐性があり、レジスト剥離液にて除去できるという効果を維持できる範囲にあれば、特に限定されない。

【0030】

さらにまた、前記所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分として、

前述のいずれかの樹脂成分とアクリル酸またはメタアクリル酸あるいはそれらの誘導体との共重合体あるいは混合樹脂に対して、下記一般式(2)

【化4】



(式中、 n は1以上の整数を表し、 R_3 は水素原子、フッ素原子、水酸基、カルボキシル基、炭素原子数1～5のヒドロキシアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシアルキル基の中から選ばれる少なくとも1種であり、 Z は炭素原子数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル鎖、芳香性もしくは脂環性の環状アルキル鎖、アルキルエステル鎖である。)

で表される繰り返し単位を共重合させた共重合体もしくは前記一般式(2)で表される繰り返し単位を有する樹脂化合物を混合させた混合樹脂からなる樹脂成分を用いてもよい。

【0031】

前記一般式(2)の誘導体を用いて共重合体を調製し、その共重合体を樹脂成分として下層膜材料を構成すれば、樹脂成分のユニットにアントラセンが含まれることになり、このアントラセンは、特にKrFエキシマレーザを用いたリソグラフィにおいて吸収特性が高く、好ましい。

【0032】

本発明の下層膜形成材料に用いる溶媒としては、従来の下層膜形成材料に用いられるものであれば、特に制限することなく用いることができる。

【0033】

具体的には、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン、1, 1, 1-トリメチルアセトン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール等の多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのよ

うな環状エーテル類；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（2-ヒドロキシエチル）スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類； β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類；1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；等を挙げることができる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0034】

また、本発明に係る下層膜形成材料には、架橋剤が含まれていてもよく、そのような架橋剤は、本発明に用いる樹脂成分を架橋させることができれば特に限定するものではないが、アミノ基および／またはイミノ基を有する含窒素化合物であって、この含窒素化合物中に存在する全てのアミノ基および／またはイミノ基において、少なくとも2つの水素原子がヒドロキシアシル基および／またはアルコキシアシル基で置換された含窒素化合物が好ましい。

【0035】

前記置換基の数は、含窒素化合物中、2以上、実質的には6以下とされる。

【0036】

具体的には、例えば、メラミン系化合物、尿素系化合物、グアナミン系化合物、アセトグアナミン系化合物、ベンゾグアナミン系化合物、グリコールウリル系化合物、スクジニルアミド系化合物、エチレン尿素系化合物等において、アミノ基および／またはイミノ基の2つ以上の水素原子が、メチロール基またはアルコキシメチル基あるいはその両方で置換された化合物等を挙げることができる。

【0037】

これらの含窒素化合物は、例えば、上記メラミン系化合物、尿素系化合物、グアナミン系化合物、アセトグアナミン系化合物、ベンゾグアナミン系化合物、グリコールウリル系化合物、スクシニルアミド系化合物、エチレン尿素系化合物等を、沸騰水中においてホルマリンと反応させてメチロール化することにより、あるいはこれにさらに低級アルコール、具体的にはメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等と反応させてアルコキシル化することにより、得ることができる。

【0038】

また、前記架橋剤として、前記ヒドロキシアルキル基および／またはアルコキシアルキル基と、モノヒドロキシモノカルボン酸との縮合反応物を用いれば、レジストパターン下部の形状改善（フッティングの防止）効果が得られるので、好ましい。

【0039】

前記モノヒドロキシモノカルボン酸としては、水酸基とカルボキシル基が、同一の炭素原子、または隣接する二つの炭素原子のそれぞれに結合しているものが、フッティング防止の点から好ましい。

【0040】

また、モノヒドロキシモノカルボン酸との縮合反応物を用いる場合は、縮合前の架橋剤1モルに対して、0.01～6モル、好ましくは0.1～5モルの割合で、モノヒドロキシカルボン酸を縮合反応して得られる反応物を用いることが、フッティング防止効果を得る点から好ましい。この縮合反応は慣用の方法によって行うことができる。

【0041】

なお、本発明において、前記架橋剤は、1種で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0042】

さらに、本発明に係る下層膜形成材料には、高吸光性成分、酸性化合物、界面活性剤を、必要に応じて、添加可能である。

【0043】

前記高吸光性成分の添加効果は、露光光の吸収特性がさらに向上する点にある。この高吸光性成分としては、ホトレジスト層に照射される露光光に対して高い吸収特性を有し、露光光の基板からの反射によって生じる定在波や基板表面の段差による乱反射を防止できるものであればよく、特に制限はない。このようなものとして、例えば、サリシレート系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、シアノアクリレート系化合物、アゾ系化合物、ポリエーテル系化合物、アントラキノン系化合物、スルホン系化合物（好ましくは、ビスフェニルスルホン系化合物）、スルホキッド系化合物（ビスフェニルスルホキッド系化合物）、アントラセン系化合物等、いずれも使用することができる。これらの1種を用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0044】

なかでも、水酸基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、およびカルボキシ基の中から選ばれる少なくとも1つの置換基を有する、アントラセン系化合物、ビスフェニルスルホン系化合物、ビスフェニルスルホキッド系化合物およびベンゾフェノン系化合物は、吸収特性が高いので、これらの中から選ばれる少なくとも1種を用いることが、好ましい。これらの中で特に好ましいのは、例えば、アントラセン系化合物またはビスフェニルスルホン系化合物である。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0045】

前記酸性化合物の添加効果は、フッティングの防止特性が向上する点にある。このような酸性化合物としては、硫黄含有酸残基を持つ無機酸、有機酸またはそれらのエステル等や、活性光線により酸を発生する化合物（酸発生剤、例えばオニウム塩）等を挙げることができる。この酸性化合物を配合する場合の配合量は、全固形分100質量部に対して30質量部、好ましくは20質量部を上限として配合する。あまり少ないと添加効果が得られないが、前記上限値を超えるとレジストパターンの下部にくい込みを生じるおそれが出てくる。

【0046】

前記界面活性剤の添加効果は、下層膜材料の塗布性の向上である。このような

界面活性剤としては、例えば、サーフロン SC-103、SR-100（以上、旭硝子株式会社製）、EF-351（東北肥料株式会社製）、フロラード Fc-431、フロラード Fc-135、フロラード Fc-98、フロラード Fc-430、フロラード Fc-176（以上、住友 3M 株式会社製）、メガファック R-08（大日本インキ株式会社製）等のフッ素系界面活性剤、を挙げることができる。

【0047】

この界面活性剤の添加量は、好ましくは、下層膜材料中の全固形分の 200 ppm 未満の範囲で設定する。

【0048】

次に、本発明に係る配線形成方法を、図 1 を参照しつつ再度説明する。本発明の配線形成方法では、まず、シリコンウェハなどの基板 1a 上に誘電体層 1b が積層されてなる半導体基板 1 上に、前記本発明のリソグラフィー用下層膜形成材料を用いて、下層膜 2 を形成する（下層膜形成工程（a））。

次に、前記下層膜 2 上にホトレジスト層 3 を形成し、このホトレジスト層 3 に露光および現像処理を施して、所定のホトレジストパターン 4 を形成する（ホトレジストパターン形成工程（b））。

前記ホトレジストパターン 4 に覆われていない前記下層膜 2 の露出部分をドライエッチングにより除去する（下層膜パターン化工程（c））。

前記ホトレジストパターン 4 とパターン化下層膜 2 とをマスクとして、前記基板 1 の誘電体層 1b をエッチングして所定の配線パターン 5 を形成する（配線パターン形成工程（d））。

前記配線パターン 5 の形成後の基板 1 上に残留する前記下層膜 2 およびホトレジストパターン 4 をホトレジスト剥離液により同時に除去する（下層膜除去工程（e））。

【0049】

本発明の配線形成方法は、これら工程（a）～（e）を含むことを特徴とするものである。なお、前記配線パターン 5 には、例えば、導体材料が埋め込まれることによって、配線層が形成される。また、この方法の説明では、もっとも簡単

な配線構造を想定したが、多層の配線層からなり、各上下の配線層がビア配線により電氣的に接続されている構造の多層配線構造にももちろん適用できる。本願発明方法の構成は、必要最小限の工程を示したものである。さらに、この方法は、いわゆるダマシンプロセスを想定したものであるが、多層構造を得る場合には、必然的にデュアルダマシンプロセスが採用されることになる。このデュアルダマシンプロセスは、トレンチと呼称される配線溝とビアホールとを連続して形成することが特徴であり、形成順序は、トレンチを先に形成し、続いてビアホールを形成する場合と、逆にビアホールを先に形成し、続いてトレンチを形成する場合とがある。本発明は、そのどちらにも適用可能である。

【0050】

前記構成の配線形成方法において、前記下層膜除去工程（e）に用いられる前記ホトレジスト剥離液は、少なくとも水溶性アミン、および第4級アンモニウム水酸化物の中から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。なかでも好ましく用いられるのは、第4級アンモニウム水酸化物を含有するホトレジスト剥離液である。

【0051】

前記水溶性アミンとしては、アルカノールアミン、およびアルキルアミンから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0052】

このようなアミン系剥離液を含有する系の剥離剤には、さらに非アミン系水溶性有機溶剤、水、防食剤、界面活性剤等が配合されてもよい。

【0053】

前記非アミン系水溶性有機溶剤としては、例えば、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（2-ヒドロキシエチル）スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類； β -プロ

ピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール等の多価アルコール類およびその誘導体を挙げることができる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0054】

また、本発明方法において、前記下層膜の剥離処理に先立って、オゾン水および/または過酸化水素水に接触させる工程を設けても良い。オゾン水は純水中にオゾンガスをバブリング等の手段により溶解させたものを用いるのが好ましい。また、オゾン含有濃度は1 ppm以上から飽和濃度の間で用いればよく、過酸化水素水は濃度0.1～60質量%の水溶液で用いればよい。接触の方法としては、浸漬法、パドル法、シャワー法等が挙げられる。こうした前処理を行うことにより、下層膜およびホトレジスト膜の除去性能を向上させることができる。

【0055】

本発明方法において、ホトレジスト層を形成するためのホトレジスト組成物は、特に限定されるものではなく、このホトレジスト組成物としては、水銀灯のi線、g線、そして、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、さらには、F₂エキシマレーザー等の露光光に対して通常用いられるホトレジスト組成物を用いることができる。

【0056】

本発明方法において、露光、現像処理は、通常のリソグラフィーで常用のプロセスを用いることができる。

【0057】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明する。以下の実施例は、本発明を好適に説明する例示にすぎず、本発明をなんら限定するものではない。

【0058】

(実施例 1～4)

下層膜形成材料として、次の (A)、(B)、(C)、および (D) の樹脂組成物を調製した。

【0059】

(A) p-スチレンスルホン酸エチルからなる樹脂成分を、 γ -ブチロラクトン/乳酸エチル (2:8) からなる溶媒に溶解し、固形分濃度を 6 wt % に調整した樹脂組成物。

【0060】

(B) p-スチレンスルホン酸エチル：ヒドロキシエチルアクリレート (= 5:5) からなる樹脂成分と、該樹脂成分量の 20 wt % 相当量のサイメル 1172 (三井サイアナミッド社製テトラメチロールグリコールウリル) とを、乳酸エチルからなる溶媒に溶解し、固形分濃度を 6 wt % に調整した樹脂組成物。

【0061】

(C) p-スチレンスルホン酸エチル/9-ヒドロキシアントラセニルアクリレート (5:5) からなる樹脂成分を、 γ -ブチロラクトン/乳酸エチル (2:8) からなる溶媒に溶解し、固形分濃度を 6 wt % に調整した樹脂組成物。

【0062】

(D) p-スチレンスルホン酸エチル/ヒドロキシエチルアクリレート/9-ヒドロキシアントラセニルアクリレート (4:3:3) からなる樹脂成分と、該樹脂の 20 wt % 相当量のサイメル 1172 (三井サイアナミッド株式会社製テトラメチロールグリコールウリル) と、前記 2 種の固形分量の 1000 ppm

相当量のメガファック R08（大日本インキ株式会社製フッ素系界面活性剤）とを、乳酸エチルからなる溶媒に溶解し、固形分濃度を 6 w t % に調整した樹脂組成物。

【0063】

これら (A) (B) (C) (D) の樹脂組成物を、それぞれ、半導体基板上に塗布し、200℃にて90秒間加熱処理し、膜厚2000 Åの下層膜を形成した。

【0064】

これらの下層膜上にTDUR-P630（東京応化工業株式会社製ホトレジスト組成物）を塗布し、120℃にて90秒間加熱処理して、膜厚5000 Åのホトレジスト層を形成した。このホトレジスト層を露光し、順次、露光後加熱（110℃、90秒間）、現像処理を施して、250 nmのホトレジストパターンを形成した。

【0065】

前述のようにして得たホトレジストパターンに覆われていない下層膜の露出部分をフルオロカーボン系エッチングガスを用いたドライエッチングにより除去した。前記ホトレジストパターンと、このホトレジストパターン層と同様にパターン化された下層膜とをマスクとして、その下層の基板誘電体層をエッチングして、トレンチもしくはビアホール等の配線構造を形成した。

【0066】

前述のように配線構造を形成した後、基板を、ジメチルスルホキシドとモノエタノールアミンの混合溶剤（混合比＝7：3）からなる剥離液に100℃、20分間浸漬し、ホトレジストパターンと下層膜とを除去した。

【0067】

下層膜の剥離処理後の各基板表面を走査型顕微鏡にて観察して、それぞれの配線構造パターンの解像性を評価した。その結果、(A) (B) (C) (D) のいずれの下層膜材料を用いた場合でも、寸法制御性に優れた断面形状が良好な矩形のパターンが得られることが確認された。

【0068】

(実施例 5)

前記 (C) の樹脂組成物において、その樹脂成分量の 3 w t % 相当量の「光酸発生剤である T P S - 1 0 9 (緑化学株式会社製)」を追加配合して、新たな樹脂組成物 (C 2) を調製した。この樹脂組成物 (C 2) を用いた以外は前記実施例 1 と全く同様の手法にて配線構造を形成した。その結果、寸法制御性に優れた矩形のパターンを有する配線構造を得ることができた。

【0069】

(比較例 1)

架橋剤と吸光性成分を主成分とする下層膜材料 (東京応化工業社製: 商品名 S W K - E X 3) を半導体基板上に塗布し、200℃にて90秒間加熱処理して、膜厚 2000 Å の下層膜を形成した。この下層膜上に化学増幅型ホトレジスト組成物 (東京応化工業社製: 商品名 T D U R - P 6 3 0) を塗布し、120℃にて90秒間加熱処理して、膜厚 5000 Å のホトレジスト層を形成した。得られたホトレジスト層に、順次、露光、露光後加熱 (110℃、90秒間)、現像処理を施して、250 nm のホトレジストパターンを形成した。

【0070】

前述のようにして得たホトレジストパターンに覆われていない下層膜の露出部分をフルオロカーボン系エッチングガスを用いたドライエッチングにより除去した。前記ホトレジストパターンと、このホトレジストパターン層と同様にパターン化された下層膜とをマスクとして、その下層の基板誘電体層をエッチングして、トレンチもしくはビアホール等の配線構造を形成した。

【0071】

前述のように配線構造を形成した後、基板上に残留しているホトレジストパターンと下層膜とを O₂ プラズマアッシングにより除去した。

【0072】

下層膜のアッシング除去処理後のそれぞれの基板表面を走査型顕微鏡にて観察し、それぞれの配線構造パターンの解像性を評価した。その結果、配線構造が形成された誘電体層の表面に腐食が発生しており、その程度は配線層が形成された場合にデバイス特性に支障を来す程度であると推定された。

【0073】

なお、前記配線構造を形成した直後の基板を、別途、前記実施例にて用いた剥離液に同様の条件にて浸漬してみたが、残留下層膜の除去はできなかった。

【0074】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のリソグラフィー用下層膜形成材料は、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と、溶媒とを含有していることを特徴とするものである。かかる構成において、前記樹脂成分は、少なくとも下記一般式(1)

【化5】



(式中、nは1以上の整数を表し、Xは炭素原子数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル鎖、芳香性もしくは脂環性の環状アルキル鎖、アルキルエステル鎖であり、Yは所定のエネルギーの印加を受けてスルホン酸残基を生じる置換基である。)

で表される繰り返し単位を有するものが好ましい。

【0075】

係る構成によって、本発明は、以下の効果を得ることができる。

(1) 本発明の下層膜形成用材料は、ホトレジスト現像液に対して不溶である。そのため、現像液による除去が可能な下層膜において避けがたく生じる除去部分側壁のサイドエッチングや裾引きに起因する寸法制御性の劣化は、問題とならない。

(2) ホトレジスト剥離液により除去可能であるため、誘電率(k)が3.0以下の低誘電体材料のようなO₂アッシングプラズマ耐性が低い材料を積層した半導体基板におけるリソグラフィプロセスに用いる下層膜材料として、好適である。

(3) さらには、リソグラフィーの不良により基板を再生する必要が生じた場合、基板にダメージを与えることの少ないウェット処理により下層膜を容易に除去できるので、基板再生のリワーク処理を確実かつ容易に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の下層膜形成材料を用いた配線形成方法を説明するためのもので、(a) ~ (e) はリソグラフィーを用いた配線構造形成の工程図である。

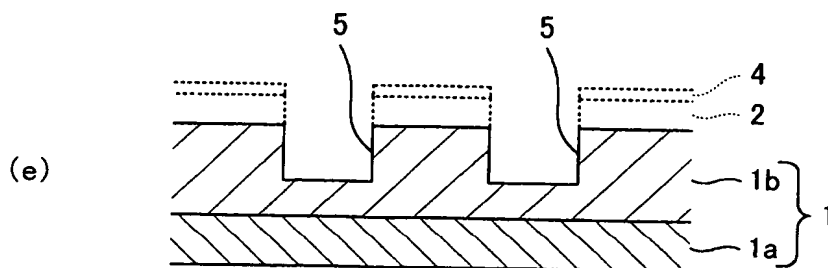
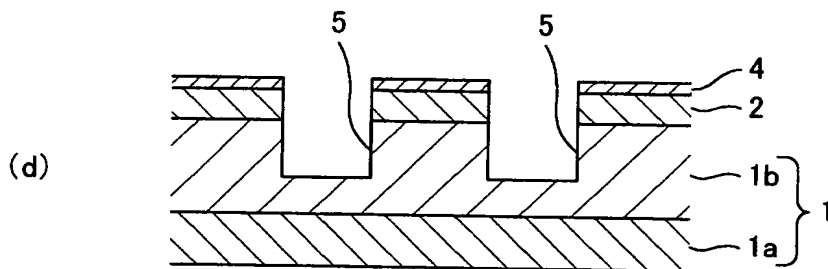
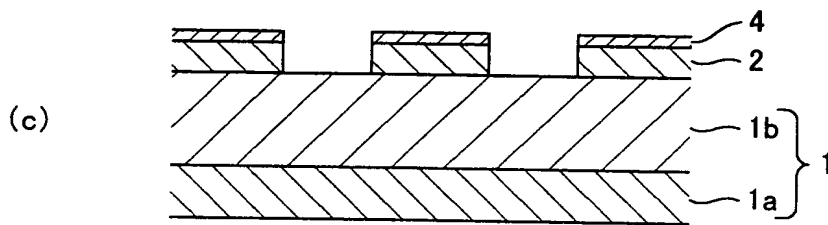
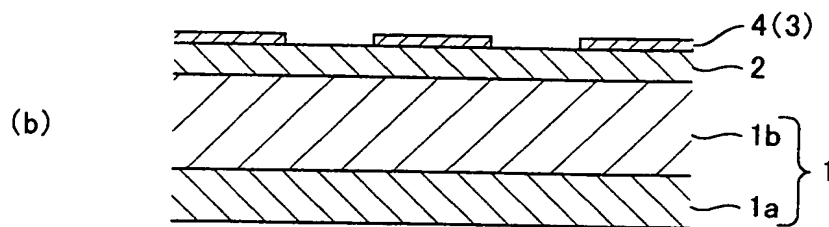
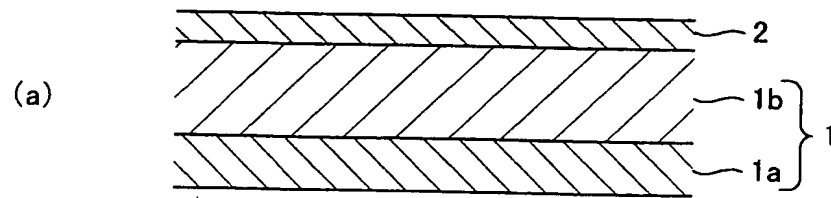
【符号の説明】

- 1 半導体基板
 - 1 a 基板
 - 1 b 誘電体層
- 2 下層膜
- 3 ホトレジスト層
- 4 ホトレジストパターン
- 5 配線構造

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 露光光吸収性が高く、ホトレジスト現像液に対する耐性に優れ、使用後の除去をホトレジスト剥離液にて行うことができ、基板のリワーク処理も容易とする下層膜材料と、かかる下層膜材料を用いた配線形成方法を提供する。

【解決手段】 所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂を樹脂成分として含有させて下層膜材料を構成する。前記樹脂成分は、少なくとも下記一般式(1)

【化1】



(式中、nは1以上の整数を表し、Xは炭素原子数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル鎖、芳香性もしくは脂環性の環状アルキル鎖、アルキルエステル鎖であり、Yは所定のエネルギーの印加を受けてスルホン酸残基を生じる置換基である。)

で表される繰り返し単位を有するものが好ましい。

【選択図】 図1

特願 2002-343867

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000220239]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

氏 名

東京応化工業株式会社